УДК 550.4.02+543.061+546.19

Этот доклад был опубликован в сборнике "Проблемы минералогии, петрографии и металлогении. Научные чтения памяти П.Н. Чирвинского". Выпуск 24. Пермь 2021. Стр. 3–11. ISBN 978-5-7944-3606-8.



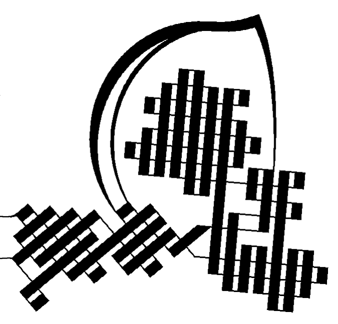
А.А. Авакян
г. Красноярск

МЕТОД СЕЛЕКТИВНОГО ОСАЖДЕНИЯ МЫШЬЯКА ИЗ РАСТВОРОВ ДЛЯ ЕГО ОБНАРУЖЕНИЯ И ИЗВЛЕЧЕНИЯ

Предложена методика селективного осаждения $(AsO_4)^{3-}$ из растворов в виде гидроксоарсената Fe^{3+} действием $FeCl_3$, $NaHCO_3$ и CH_3CO_2H, которая может использоваться как качественная реакция на мышьяк. Выявлено, что CH_3CO_2Na всаливает арсенат Ag^+ и гидроксоарсенат Fe^{3+} в водные растворы CH_3CO_2H. Обнаружено, что ацетат Fe^{3+} устойчив к гидролизу в отсутствии других реагентов; кроме того, он устойчив в растворах CH_3CO_2H. Из полученного гидроксоарсената Fe^{3+} мышьяк может быть выделен восстановителями, например, $Ca(H_2PO_2)_2$, в виде аморфного чёрно–бурого похожего на сажу осадка, который затем можно возогнать. Безопасность, простота, надёжность, высокая чувствительность и полнота извлечения мышьяка в виде элемента позволяют рекомендовать предложенную методику в качестве способа извлечения мышьяка из руд, а также в качестве замены пробе Марша (как тест на мышьяк).

Ключевые слова́: мышьяк, тест на мышьяк, извлечение мышьяка, арсенаты Fe^{3+} *и* Ag^+, *ацетат* Fe^{3+}.

DOI: 10.17072/chirvinsky.2021.3



ля обнаружения и, главное, извлечения большинства химических элементов из исследуемых образцов самым оптимальным является путь селективного осаждения из раствора: выделение элемента в виде осаждающегося характерного нерастворимого осадка становится «качественной реакцией» на данный элемент и способом его извлечения.

Появление разнообразных спектрометров и их совершенствование сделало соответствующие физические методы идентификации веществ приоритетными; однако у них имеются немалые недостатки. Например, рентгенофазовые дифрактометры не только не могут идентифицировать аморфные фазы, но могут не обнаружить и кристаллические фазы, если содержание аморфных продуктов в образце велико̀. Поэтому использование «качественных реакций» оказывается более простым, дешёвым и надёжным способом, например, для обнаружения примеси аморфных арсенатов в аморфных гидроксидах желѐза.

Самым универсальным способом перевода As из исследуемого образца в раствор является травление мелко измельчённого образца крепкой HNO_3 либо HNO_3/HCl. Однако до настоящей работы не было предложено способа селективного осаждения As из этих растворов. Трудность заключалась в том, что арсена-

ты большинства катионов растворимы в сильных кислотах; при этом большинство мышьяковых руд содержит немало Fe, которое переходит в раствор в виде Fe^{3+}, и подщелачивание раствора осаждает не только гидроксоарсенат Fe^{3+} (а также Ca^{2+} и ряда других перешедших в раствор катионов), но и объёмистый $Fe(OH)_3$, а также фосфаты (если они присутствуют в исходном образце, большинство из них растворяется в HNO_3 и HNO_3/HCl).

При попытке восстановить As (осадить в виде элемента) из раствора, содержащего HNO_3 и нитраты, восстановитель сперва будет расходоваться на разрушение последних. Поэтому после травления образца HNO_3 или HNO_3/HCl, литература [1] рекомендует выпарить полученный раствор с H_2SO_4. Однако кипячение содержащих As растворов с H_2SO_4 с улетучиванием HNO_3 и HCl требует хорошей защиты (эффективный вытяжной шкаф) и грозит улетучиванием соединений As, особенно при попытке выпарить избыток H_2SO_4, азеотроп которой (98,3% H_2SO_4 и 1,7% H_2O) кипит при 338,8°C.

Отсутствие удобного мѐтода выделения As осаждением из растворов сделало приоритетной «пробу Марша»: способ выделения As из растворов в виде газа арсина AsH_3, в который превращаются арсенат– и арсенит–ионы под действием Zn и соляной кислоты. AsH_3 нагревают в стеклянной трубке горелкой для получения (за зоной нагрева) налёта As, который является целью. Это весьма ненадёжная методика, потому что множество продуктов, присутствуя в исходном растворе, могут реагировать с AsH_3.

Таким образом, не выделение соединений As из пёстрой смеси продуктов, экстрагированных HNO_3 или HNO_3/HCl из исходного образца, приводит к помехам при всех способах последующего восстановления As в виде элемента. Потери As при многочисленных операциях, их сложность, опасность осуществления (образование летучих ядов: AsH_3 и возгонов As_2O_3 и As), ненадёжность и неэффективность — это проблема, решением которой является нахождение путей селективного осаждения соединений As из растворов.

Предлагаемая методика

Для селективного осаждения As из растворов в настоящей работе использованы нерастворимость гидроксоарсената Fe^{3+} в водных растворах $NaHCO_3$ и CH_3CO_2H и растворимость свежевыпавшего $Fe(OH)_3$ в CH_3CO_2H с образованием раствора ацетата Fe^{3+}.

1). Исследуемый образец растирается в пудру и помещается (в вытяжном шкафу) в крепкую HNO_3 либо в её смесь с H_2SO_4 и/или HCl (если реакция идёт слишком медленно, можно использовать нагревание). Полученный экстракт отделяется от не растворившегося остатка декантированием или фильтрованием, после чего в нём растворяется гидроперит (для полного окисления As^{3+} до As^{5+}). Из некоторых минералов (например, аурипигмента) As переводится в раствор крепким NaOH; экстракт отделяется от не растворившегося остатка; в нём растворяется гидроперит, после чего раствор нейтрализуется избытком H_2SO_4.

2). Полученный экстракт смешивается с водным раствором $FeCl_3$. Большин-

ство мышьяковых руд (особенно арсенопиритовые и лёллингитовые) содержат достаточно Fe, переходящего в раствор, поэтому в случае таких образцов эта стадия не требуется. В растворе Fe^{3+} должен быть в избытке по отношению к As для полного осаждения последнего.

3). Полученный раствор нейтрализуется избытком $NaHCO_3$ (твёрдым или в виде раствора). При использовании твёрдого $NaHCO_3$ может потребоваться добавление H_2O для растворения образующихся солей Na^+.

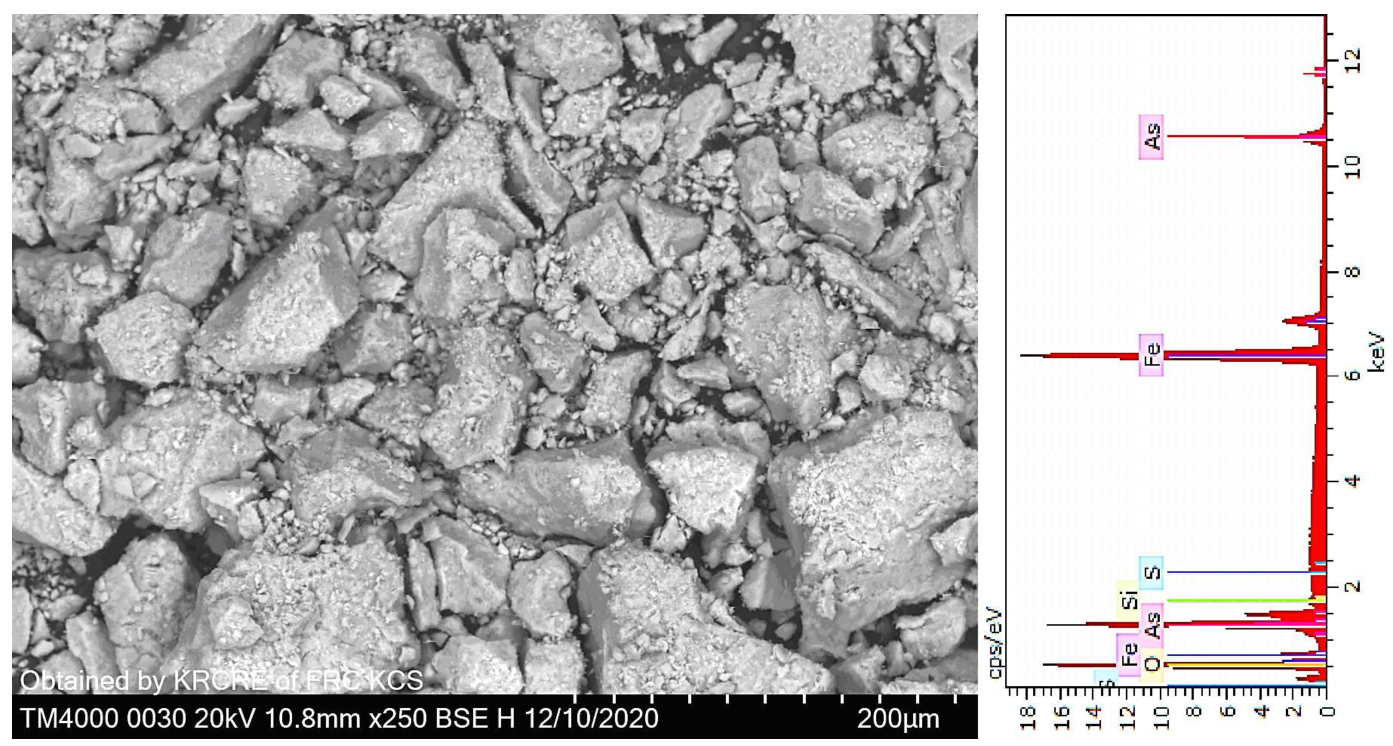
4). Полученный осадок, содержащий $Fe(OH)_3$ и гидроксоарсенат Fe^{3+} (иногда некоторые другие арсенаты и фосфаты), промывается *избытком* H_2O, затем смешивается с избытком 70% CH_3CO_2H и интенсивно перемешивается 15 минут. В результате вся примесь $Fe(OH)_3$ растворяется, образуя тёмный прозрачный раствор ацетата Fe^{3+} цвѐта чая. Не растворившаяся часть осадка отфильтровывается и промывается избытком H_2O. В случае присутствия As в исследуемом образце, получается *тускло–оранжевый осадок* аморфного гидроксоарсената Fe^{3+}. $FePO_4$ тоже нерастворим в CH_3CO_2H, но окрашен в бело–желтоватый цвет. Гидроксоарсенат Fe^{3+} нерастворим в избытке водного раствора $NaHCO_3$ и в избытке 70% CH_3CO_2H, поэтому использование избытка этих реагентов не ведёт к потере As. Следует учитывать, что в случае очень малого содержания As в исследуемом образце, коагуляция гидроксоарсената Fe^{3+} может занять несколько часов, поэтому если перемешивание с CH_3CO_2H привело к внешне полному растворению осадка, следует оставить этот раствор на 12 часов, за которые следовые количества гидроксоарсената Fe^{3+} образуют осадок.

5). Из полученного гидроксоарсената Fe^{3+} мышьяк может быть выделен восстановителями. Например, готовится раствор избытка $Ca(H_2PO_2)_2$ в 20% соляной кислоте (NaH_2PO_2 не рекомендуется, потому что он образует почти нерастворимый в соляной кислоте NaCl, а $CaCl_2$ в соляной кислоте хорошо растворим). В этом растворе растворяется осадок гидроксоарсената Fe^{3+} (в котором может присутствовать примесь $FePO_4$, которая тоже растворяется и не мешает). Ёмкость с полученным прозрачным золотисто–жёлтым (от Fe^{3+}) раствором помещается на 17 минут в бурно кипящую водяную баню (в вытяжном шкафу). В результате раствор практически обесцвечивается, а на дно выпадает чёрно–бурый похожий на сажу осадок аморфного As. Подтвердить, что это именно As, надёжнее всего возгонкой (в длинной пробирке из огнестойкого стекла диаметром 4 мм, конец которой неплотно закрыт ватой для уменьшения доступа воздуха, сильно нагревая дно с As, например, пламенем уротропина). Улетучивание и конденсация As в виде тёмного налёта за зоной нагрева доказывает, что это именно As. Причём результат визуально виден, даже когда для возгонки используется кубический миллиметр тёмного осадка.

Результаты и их обсуждение

СЭМ–изображение и рентгенофлуоресцентный спектр гидроксоарсената Fe^{3+}, полученного по вышеописанной методике из природного аурипигмента, — илл. 1. Они сделаны в лаборатории рентгеновских и спектральных методов анализа в ин-

ституте химии и химической технологии СО РАН зав. лаб. д.т.н. Жижаевым А.М. (*я выражаю ему благодарность*). Процентное содержание элементов в этом образце: Fe–**41,4%**, O–**34,3%**, As–от 20 до 23,9%. Это соответствует гидроксоарсенату Fe^{3+} состава [$2FeAsO_4 \times 3HFeO_2$]. Спектр снят с осадка, высушенного при комнатной температуре, однако при высушивании могла произойти частичная дегидратация, т.е. исходным мог быть состав [$2FeAsO_4 \times 3Fe(OH)_3$]. То, что это ассоциат, а не смесь арсената с гидроксидом, доказывается его индифферентностью к CH_3CO_2H, которая свежевыпавшие гидроксиды Fe^{3+} полностью растворяет.



Илл. 1. СЭМ–изображение и рентгенофлуоресцентный спектр гидроксоарсената Fe^{3+}, полученного по обсуждаемой методике

Предложенная методика была применена к ряду образцов арсенидных руд, в том числе к породам, содержащим лишь следы As. В результате As был полностью выделен и осаждён. Решение вышепоставленной задачи (селективного осаждения $(AsO_4)^{3-}$ из растворов) последовательным действием $FeCl_3$, $NaHCO_3$ и CH_3CO_2H позволяет просто и безопасно выделять весь As практически без потерь. Таким образом, предложенная методика оказывается безопаснее, надёжнее, несоизмеримо проще и, главное, чувствительнее, чем все вышеперечисленные способы извлечения As из образцов (включая «пробу Марша»).

Настоящим исследованием была исправлена ошибочная информация о свойствах ацетата Fe^{3+}, существовавшая в литературе. В таблице «Растворимость кислот, оснований и солей в воде» из [2] указано, что ацетат Fe^{3+} «в водной среде разлагается». В [3] уточняется, что «нормальные ацетаты трёхвалентных желѐза и алюминия, как сѐли слабой уксусной кислоты и слабых оснований, гидролизуются и образуют оснѐвные сѐли, нерастворимые в воде». И действительно при смешивании водных растворов солей Fe^{3+} с водными растворами ацетатов выпадает нерастворимый гидроксоацетат Fe^{3+}, что даже используется как качественная реак-

ция на Fe^{3+} и на ацетаты. Однако в настоящей работе было выяснено, что в отсутствии других реагентов ацетат Fe^{3+} является одной из наиболее устойчивых к гидролизу солей Fe^{3+}: не разлагается при разбавлении раствора и даже выдерживает осторожное кипячение; его можно осторожно выпарить и получить в сухом виде (аморфные тёмные плёнки). При последующем смешивании с водой он растворяется без разложения (это хорошо растворимое в воде соединение). Однако смешивание его растворов (имеющих цвет чая), например, с водным раствором NaCl сразу приводит к выпадению нерастворимого гидроксоацетата. Этот же результат (осаждение гидроксоацетата) получается при очень длительном хранении водного раствора ацетата Fe^{3+} в открытых ёмкостях (когда возможно улетучивание CH_3CO_2H) и при смешивании этого раствора со значительным количеством ацетона. В растворах CH_3CO_2H он устойчив даже в присутствии других солей. Лучше всего синтезировать его из свежевыпавшего (и *тщательно промытого* от водорастворимых солей) $Fe(OH)_3$ и водных растворов CH_3CO_2H.

Не только Fe^{3+} образует нерастворимый в H_2O и в CH_3CO_2H арсенат. Однако Fe почти всегда присутствует в исходных, содержащих As, образцах и переводится в раствор азотной кислотой в виде Fe^{3+}, а Fe^{3+} образует гидроксоарсенат характерного (оранжевого) цвѐта и не образует нерастворимых осадков с другими распространёнными анионами (Cl^-, $(SO_4)^{2-}$), в отличие, например, от Ag^+ (красно–коричневый арсенат которого тоже нерастворим в H_2O и в CH_3CO_2H и отличается от лимонно–жёлтого Ag_3PO_4). Поэтому осаждение $(AsO_4)^{3-}$ последовательным действием $FeCl_3$, $NaHCO_3$ и CH_3CO_2H в виде гидроксоарсената Fe^{3+} может считаться удобной *качественной реакцией на мышьяк*. Кроме того, Fe^{3+} не восстанавливается до металла гипофосфитами и солями Sn^{2+}.

Обнаружено, что гидроксоарсенат Fe^{3+} нерастворим в водных растворах CH_3CO_2H, однако легко и полностью растворяется в них в присутствии CH_3CO_2Na с образованием прозрачного истинного золотисто–жёлтого раствора; то есть CH_3CO_2Na всаливает арсенат Fe^{3+} в растворы CH_3CO_2H. Последующая нейтрализация полученного раствора избытком $NaHCO_3$ (когда на дне остаётся небольшой избыток не растворившегося $NaHCO_3$) не приводит к быстрому осаждению Fe^{3+}: образуется весьма стойкий коллоидный раствор — мутноватая взвесь, осаждение которой происходит лишь за много суток; причём осаждается не арсенат, а гидроксоацетат Fe^{3+}, а арсенат–ионы остаются в растворе. Это указывает на необходимость максимально полного удаления водорастворимых солей из осадка гидроксоарсената Fe^{3+}, осаждённого гидрокарбонатом натрия по предлагаемой методике (перед действием CH_3CO_2H). Потому что недостаточно тщательное *промывание водой* этого осадка приводит к потерям As, связанным с растворением гидроксоарсената Fe^{3+} в CH_3CO_2H в присутствии CH_3CO_2Na.

Не все сòли всаливают гидроксоарсенат Fe^{3+} в водные растворы CH_3CO_2H; например, Na_2SO_4 не только не всаливает, а, напротив, способствует коагуляции гидроксоарсената Fe^{3+} из растворов CH_3CO_2H.

Подобно гидроксоарсенату Fe^{3+}, Ag_3AsO_4 нерастворим в H_2O и в CH_3CO_2H,

но растворяется в последней в присутствии CH_3CO_2Na. Ацетат Ag малорастворим и в H_2O, и в CH_3CO_2H, поэтому при добавлении Ag_3AsO_4 к раствору CH_3CO_2Na в 70% CH_3CO_2H происходит обменная реакция: осадок «белеет» (красно–коричневый Ag_3AsO_4 растворяется и выпадает белый CH_3CO_2Ag). Поэтому при добавлении насыщенного водного раствора $AgNO_3$ к раствору $FeAsO_4/CH_3CO_2Na/CH_3CO_2H$ происходит выпадение белого CH_3CO_2Ag, а арсенат–ионы остаются в растворе.

Гидроксоарсенат Fe^{3+} способен образовывать весьма стойкие густые суспензии как с H_2O, так и с водными растворами CH_3CO_2H. Но эти взвеси легко отфильтровываются бумажными фильтрами.

Если гидроксоарсенат Fe^{3+}, полученный по вышеописанной методике (после промывания его CH_3CO_2H, удаляющей примесь $Fe(OH)_3$), растворить в разбавленной H_2SO_4 и вновь осадить действием $NaHCO_3$, то он будет содержать заметное количество примеси $Fe(OH)_3$, что выявляется растворением (после промывания осадка водой) этой примеси в CH_3CO_2H с образованием окрашенного (в цвет чая) раствора. Таким образом, если раствор в минеральных кислотах содержит стехиометрическое соотношение Fe^{3+} и $(AsO_4)^{3-}$, то при действии $NaHCO_3$ заметная часть As (≈треть) останется в растворе, потому что действие $NaHCO_3$ всегда приводит к тому, что часть Fe^{3+} осаждается в виде $Fe(OH)_3$. Это необходимо учитывать: т.е. для полного связывания мышьяка ионы Fe^{3+} должны быть в избытке по отношению к ионам $(AsO_4)^{3-}$ в растворе, к которому добавляется $NaHCO_3$.

«Разбавленная HNO_3 окисляет мышьяк до ортомышьяковистой кислоты H_3AsO_3, концентрированная HNO_3 — до ортомышьяковой кислоты H_3AsO_4», утверждается в [4]. В [5] сказано, что кипячение соединений As со смесью концентрированных H_2SO_4 и HNO_3 переводит As в раствор в виде H_3AsO_4. В настоящем исследовании констатировано, что, например, HNO_3/HCl за двое суток при комнатной t°C превращает мелкорастёртый аурипигмент в раствор, содержащий и H_3AsO_4, и H_3AsO_3. Причём содержание H_3AsO_3 оказывается столь существенным, что нейтрализация этого раствора $NaHCO_3$ приводит не к оранжевому, а к светло–жёлтому осадку, в котором доминирует арсенит Fe^{3+}. В H_2O арсенит Fe^{3+} нерастворим, поэтому добавление $FeCl_3$ к раствору H_3AsO_3 и последующая нейтрализация этого раствора $NaHCO_3$ даёт нерастворимый осадок арсенита Fe^{3+} (в смеси с $Fe(OH)_3$).

В [6] утверждается, что арсенит Fe^{3+} лишь незначительно растворим в CH_3CO_2H, однако в действительности его растворимость в CH_3CO_2H значительная. Таким образом, если в условиях обсуждаемой методики не добиваться полного окисления As до As^{5+}, то As, присутствующий в виде As^{3+}, будет утрачен (перейдёт в раствор CH_3CO_2H).

Констатировано, что гидроперит $(NH_2)_2CO \times H_2O_2$ практически моментально окисляет содержащийся в растворе CH_3CO_2H арсенит Fe^{3+} до арсената: раствор сразу мутнеет за счёт образования оранжевого осадка (если концентрация арсенита Fe^{3+} в этом растворе очень низкая, то помутнение раствора может произойти

не мгновенно, а за некоторое время). При этом гидроперит не всаливает арсенат Fe^{3+} в водные растворы CH_3CO_2H; таким образом, применение в этой реакции избытка гидроперита не приводит к растворению арсената Fe^{3+}.

H_3AsO_3 можно окислить гидроперитом и в растворах других кислот. Арсенит Fe^{3+} растворим во многих кислотах; в частности, в водных растворах H_2SO_4, HNO_3 и HCl. Таким образом, если после растворения в них исследуемого образца добавить в полученный раствор гидроперит — As^{3+} будет полностью окислен до As^{5+}. Присутствие гидроперита не мешает при последующих операциях обсуждаемой методики.

Гидроперит окисляет As^{3+} до As^{5+} не только в кислой, но и в щелочной среде. Пример: при растворении As_2S_3 в водном растворе NaOH и последующем растворении гидроперита образуется раствор Na_3AsO_4.

Важно, что растворение гидроперита в растворах, содержащих As^{3+} (полученных из As_2S_3 и щелочей либо при растворении арсенидов и сульфидов в HNO_3 или её смесях с другими кислотами), происходит без бурных явлений и почти без выделения O_2. Однако если растворить гидроперит в крепком NaOH и затем всыпать мелко измельчённый As_2S_3 — происходит бурное экзотермическое взаимодействие, раствор может закипеть, а значительное количество H_2O_2 разлагается с выделением O_2. Аналогичные бурные явления с разложением H_2O_2 могут происходить при травлении сульфидов и арсенидов кислотами, содержащими H_2O_2. Поэтому гидроперит следует добавлять *после* того, как произведено травление исследуемого образца.

Отмечено, что CH_3CO_2H смачивает (но не растворяет) гидроксоарсенат Fe^{3+} значительно лучше воды. Поэтому его осадок, уплотнившийся на фильтре (но не высохший), при размешивании с 70% CH_3CO_2H быстро приобретает исходный облик объёмистых хлопьев, а при размешивании с H_2O он остаётся уплотнённым. Когда же арсенат Fe^{3+} образуется путём окисления гидроперитом раствора арсенита Fe^{3+} в CH_3CO_2H, он возникает не в виде хлопьев, а в виде чрезвычайно микродисперсного осадка и имеет более светлый цвет. Такой осадок при взмучивании с H_2O легко образует суспензии, полное осаждение которых завершается лишь за несколько суток.

В заключение, про цвет арсената Fe^{3+}. В [7] описано, что из раствора, содержащего Fe^{3+} и As^{5+}, выпадал осадок от коричневого до жёлто–оранжевого цвета (коричневой являлась примесь ферригидрита $Fe_{10}O_{14}(OH)_2$; синтез проводился при повышенных температурах 40–80°C при pH 2–4). При старении этого осадка в исходном растворе при pH 2 и 80°C цвет осадка за много часов менялся от оранжевого до жёлто–белого и далее до светло–серого; в результате осадок превращался в полностью кристаллический скородит.

Библиографический список

1. *Стукалова. М.М.* Мышьяк и его руды. Сборник «Анализ минерального сырья»; 3-е изд., — Л.: ГХИ, 1959. Стр. 491.

2. *Габриелян О.С.* Химия. 8 класс. 16–е издание. Дрофа, 2010. Стр. 274–275.

3. *Надеинский Б.П.* Теоретические обоснования и расчёты в аналитической химии. Издание 3-е. «Высшая школа», Москва, 1959. Стр. 182.
4. Химическая энциклопедия. Том 3. «Большая Российская энциклопедия», Москва 1992. Стр. 157.
5. *Смирнов В.А.* Анализ лекарственных средств. Часть I. Самара. 2014. Стр. 17.
6. *Rich R.L.* Inorganic Reactions in Water. First edition. Springer 2007. Page 392.
7. *Lewis R.A.* Low temperature formation of ferric arsenate. A Thesis submitted for the degree of Doctor of Philosophy. Page 37.

THE TECHNOLOGY OF THE SELECTIVE PRECIPITATION OF ARSENIC FROM SOLUTIONS FOR ITS DETECTION AND ISOLATION

A.A. Avakyan
solanin@yandex.ru

This is a technology of the selective precipitation of $(AsO_4)^{3-}$ from solutions as the Fe^{3+} hydroxoarsenate using the $FeCl_3$, $NaHCO_3$ and CH_3CO_2H. This can be used as a qualitative reaction for arsenic. The dissolving of the Fe^{3+} and Ag^+ arsenates in CH_3CO_2H in the presence of the CH_3CO_2Na is discovered. The Fe^{3+} acetate is stable in water solution without other reagents (it was discovered); and it is stable in CH_3CO_2H solutions. The arsenic can be isolated using the reactions: Fe^{3+} hydroxoarsenate + reducing agents, example: $Ca(H_2PO_2)_2$, as the dark amorphous precipitate (like soot). Then it can be sublimated. This is a safe easy reliable highly sensitive alternative to the Marsh test.

Keywords: arsenic, test for arsenic, isolation of arsenic, Fe^{3+} and Ag^+ arsenates, Fe^{3+} acetate.

